

⑨ Int. Cl.²
G 03 C 1/68
G 03 F 7/02
G 03 F 7/12

⑩ 日本分類
103 B 1
116 A 415

⑪ 日本国特許庁

⑫ 特許出願公告

昭51-43374

特 許 公 報

⑬ 公告 昭和51年(1976)11月20日

庁内整理番号 6906-23

発明の数 1

(全18頁)

1

⑭ 光感受性ブロック共重合体組成物

⑮ 特 願 昭47-32179

⑯ 出 願 昭47(1972)4月1日

公 開 昭47-37521

⑰ 昭47(1972)12月1日

優先権主張 ⑱ 1971年4月1日 ⑲ アメリカ
国 ⑳ 130470

㉑ 発 明 者 グウエンディライン・ユアウ・ユ
テン・チエン
アメリカ合衆国デラウェア州ウ
ィルミントン・ロックフィールド・
ドライブ3411

㉒ 出 願 人 イー・アイ・デュボン・ド・ネモ
アース・アンド・コンパニー
アメリカ合衆国デラウェア州ウ
ィルミントン・マーケットストリー
ト1007

㉓ 代 理 人 弁理士 山下白 外1名

㉔ 特許請求の範囲

1 (1) 少くとも1種の結合剤の少くとも30重量
%、(2) 少くとも1個の末端エチレン性基を含有す
る付加重合しうるエチレン性不飽和化合物の少く
とも1重量%、および(3) 活性照射により活性化し
うる重合開始剤の重合有効量からなり、その際前
記結合剤が、25℃以上のガラス転移温度を有す
る少くとも2個の熱可塑性非エラストマー状重合
体ブロックおよびそれらの非エラストマー状重合
体ブロック間において10℃以下のガラス転移温
度を有するエラストマー状ブロックを含有する溶
媒可溶性熱可塑性エラストマー状ブロック共重合
体であることを特徴とする光感受性エラストマー
状組成物。

発明の詳細な説明

本発明は、光感受性エラストマー組成物および
アニリン印刷用要素に関する。

2

包装材料例えば厚紙、プラスチックフィルムの
平版印刷に有用なアニリン印刷用レリーフは、ア
ートワーク、写真陰画、写真凸版、フェノール
性マトリックスの形成およびゴム版の熱プレス成
5 型を含む面倒な処理により通常製造される。弾力
性表面をもつ印刷用レリーフは米国特許第
3024180号および同第2948611号明
細書に例示せられているような光感受性組成物か
ら直接に製造される。これらの特許に記載された
10 方法においては、均一印刷高の字形を有する印刷
レリーフは、活性光線を画像を有する透明画(陰
画または陽画)を通して、付加重合し得るエチレ
ン性不飽和化合物またはそうした化合物の混合物
および溶媒可溶性エラストマー結合剤からなり且
15 つ該活性光線により活性化し得る付加重合開始剤
をそれ全体に分散せしめており且つ適当な支持体
例えば金属版または箔に重ねられ且つ接着されて
いる層に、付加重合すなわち組成物の不溶性化が
非露光領域において起るまで暴露せしめることに
20 より生成される。例えば露光領域における重合さ
れた組成物が不溶性であるような適当な溶媒での
処理による非露光領域における層の除去は平版作
業に適当な透明画の線またはハーフトーン画像の
印刷用レリーフを残す。しかしながら、しばしば
25 これらの印刷用レリーフは成型されたゴム版ほど
弾性ではない。またこの光感受性要素は高単量体
濃度が必要とされるためにゴールドフローとなり
がちであり、溶媒可溶性の低減なしには加硫ゴム
の所望の性質を有しない。さらに、このような組
30 成物および要素は溶媒被覆されなければならない
ことがしばしばでありかくして要素の有効使用を
減殺してしまう。

改良された光感受性エラストマー組成物は、(1)
少くとも1種の結合剤の少くとも30重量%、(2)
35 常圧において100℃以上の沸点を有し且つ少く
とも1個の末端エチレン性基(すなわち $\text{CH}_2=$
 $\text{C}<$)を含有する融和性付加重合可能なエチレン

(2)

特公 昭51-43374

3

性不飽和化合物の少くとも1重量%、および(3)活性照射により活性化し得る重合開始剤の重合有効量からなり、その場合、結合剤が25℃以上のガラス転移温度を有する少くとも2個の熱可塑性非エラストマー状重合体ブロックおよびその非エラストマー状重合体ブロック間において10℃以下のガラス転移温度を有するエラストマー状ブロックを含有する溶媒可溶性熱可塑性エラストマー状ブロック共重合体であることを特徴とする。

本発明の光感受性組成物はそれらが従来の強化ゴム加硫物のそれと類似するある種の機械的性質、例えば高引張強度および高度伸張からの急速復帰、ならびに普通の熱可塑性物のある種の性質、例えば温度の適正増加による溶融物への可逆転移を所有する利点を有する。このような新規な特徴は光感受性組成物の有用要素への容易な調製および操作を可能ならしめその際処理溶媒における溶解度に影響を及ぼすことがない。さらに、本発明の要素が活性照射に対し画像的露光される場合、その露光領域は不溶性となつて続く組成物の未露光部分の溶媒除去により強靱で鮮明なエラストマー状レリーフをもたらす。

本発明は均一印刷高のアニリン平版印刷版を比較的费用のかからない材料からしかも在来の処理方法に較べて労働要求を著しく引下げつつ生産せしめるような光感受性要素を提供する。得られるレリーフおよび印刷画像の両方共要素が円筒状支持体上に画像的露光される場合にも小細部および全体寸法の双方の点で原透明画に対する忠実性を示す。その印刷レリーフはそれらが通常の強化ゴム加硫物と同様の機械的性質を有し且つ正常使用においては永久的に変形するようなことがないという利点を有する。レリーフは高衝撃強度を有し且つ脆弱ではなくて強靱で耐摩耗性があり通常のアルコールおよび水をベースとしたインクを用いる印刷において異常に長い摩耗性を有する。レリーフの硬度は成分濃度を変化することにより容易に変更が可能である。

本発明において有用な好適なブロック共重合体は少くとも1個の一般式 $A-B-A$ の単位を有し、その場合各Aは2000~100000の平均分子量および25℃以上のガラス転移温度を有する独立的に選ばれた非エラストマー状重合体ブロックでありBは約25000および100000

4

の間の平均分子量および約10℃以下のガラス転移温度を有するエラストマー状重合体ブロックである。非エラストマー状ブロックAは、それらに間にエラストマー状ブロックBを有し、一緒になつて本発明の組成物における光重合可能成分との組合せに用いるのに適当な共重合体を代表する単位 $A-B-A$ を構成する。この単位は共重合体の全体一般式であつてもよく、それが別の重合体連鎖に付加するか或はそれが繰返しであつてもよい。本発明の範囲において例えば、2種の異なる非エラストマー状末端ブロックAを用いるかまたはブロックAおよびBにおいてブロックまたはグラフト重合体状置換分を形成することにより単位の正確な性質を変えることは勿論可能である。好ましくは、エラストマー状中間部ブロックBは脂肪族共役ジオレフィンの重合体であるが一方非エラストマー状ブロックAはアルケニル芳香族炭化水素、好ましくはビニル置換芳香族炭化水素、およびなおさらに好ましくはビニル単環芳香族炭化水素を重合することにより形成されるところのものである。本共重合体の特に好適な種類はポリイソブレンまたはポリブタジエンの中間部により連結されたポリスチレン末端基のブロック共重合体、例えばポリスチレンーポリイソブレンーポリスチレン、またはポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンからなり、その際ポリジエンブロックはブロック共重合体の70ないし90重量%である。本発明において有用な他の代表的ブロック共重合体はジョーンズの米国特許第3431323号明細書およびヘフエラの米国特許第3333024号明細書の教示により水素添加されたようなポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンおよびポリスチレンーポリイソブレンーポリスチレンブロック共重合体である。水素添加されたブロック共重合体は改良された熱的および酸化抵抗性のさらなる利点を有する。しかしながら、水素添加されたブロック共重合体中に若干の残留不飽和結合のあることが望ましく、これは活性照射に対する暴露に当つての溶媒溶解度を低減せめるには単量体の非常に小濃度が光感受性組成物中に必要とせられるにすぎないためである。本発明において有用なお他の代表的ブロック共重合体は末端ブロックがポリアルキルスチレン例えばポリ(α -メチルスチレン)ーポリイソブレンーポリ(α -メ

(3)

特公 昭51-43374

5

チルスチレン)、であるようなものおよび重合体ブロックの大半で構成される例えばポリイソブレン-ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン-ポリイソブレンである。

上記の熱可塑性エラストマー状ブロック共重合体と融和混合物を形成するような有用な付加重合エチレン性不飽和化合物としては、

第3ブチルアクリレート

N・N-ジエチルアミノエチルアクリレート

1・4-ブタンジオールジアクリレート

ヘキサメチレングリコールジアクリレート

デカメチレングリコールジアクリレート

2・2-ジメチロールプロパンジアクリレート

トリプロピレングリコールジアクリレート

トリメチロールプロパントリアクリレート

2・2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)-プロパンジアクリレート

2・2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)-プロパンジメタクリレート

ポリオキシエチル-2・2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)-プロパンジメタクリレート

ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリアクリレート(462)

1・4-ブタンジオールジメチルアクリレート

ヘキサメチレングリコールジメチルアクリレート

2・2・4-トリメチル-1・3-ペンタンジオールジメタクリレート

1-フェニルエチレン-1・2-ジメタクリレート

ジアルリルマレート

スチレン

1・4-ジイソプロペニルベンゼン

1・3・5-トリイソプロペニルベンゼン

である。

本発明の光感受性組成物は、薄層、例えば約0.013ないし約6.35mmの形態にある場合、活性照射を本質的に散乱することはない。本質的に透明な混合物、すなわち非光線散乱性混合物とするためには、熱可塑性エラストマー状ブロック共重合体成分は、その比が用いられるブロック共重合体成分体の重量の用いられる付加重合し得るエチレン性不飽和化合物の重量に対する比である場合の99:1ないし約1:1の上記の比の範囲内

6

で用いられる場合、前記エチレン性成分と融和しおよび好ましくは可溶性のものでなければならない。

融和性なる語は2種またはそれ以上の成分が活性照射の多少の散乱も起すことなくお互いに分散状態を保持する能力を示す。融和性はしばしば成分の相對割合により限定せられ且つ非融和性は光感受性組成物におけるくもり(ヘイズ)の形成により明らかとされる。暴露の前またはその間においてこのような組成物から被覆または押出された層のごく僅かなくもりはそれからの印刷用レリーフの調製において許容せられるが、精巧な細目が所望される場合は、くもりは避けられるのが好ましい。用いられる単量体または任意の他の成分の量は従つて望ましくない光線散乱またはくもりを生成するような濃度以下の融和可能濃度に限定される。上記の融和し得るエチレン性不飽和化合物は付加重合開始剤の存在下に光開始された付加重合により容易に高分子量付加重合体を形成する。勿論、開始剤は重合または交叉結合を開始せしめるに十分な放射エネルギーを吸収する。

實際上、活性照射の影響下に重合を開始し得る付加重合開始剤のいずれも本発明の光感受性組成物において用いられる。透明画は活性照射の普通の源から発生する熱を伝導するし且つ光感受性組成物は通常上昇温度をもたらすような条件下で調製せられるかも知れないので、好適な開始剤は85℃以下およびさらに好ましくは180℃以下において熱的に不活性のものである。それらは比較的短期間露光において吸収された照射量の影響下に所望の重合または交叉結合を開始するにあつて必要な程度まで組成物中に分散可能でなければならない。これらの開始剤は光感受性組成物の重量を基準として0.001ないし10重量%、好ましくは0.01ないし5%の量において有用である。

適当な光重合開始剤は、ビナリジクトン例えばジアセチル、ベンジル、 α -ピリジル、アシロイン例えばベンゾイン、ビバロイン、 α -ピリドイン、アシロインエーテル例えばベンゾインメチルおよびエチルエーテル、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン例えば α -メチルベンゾイン、 α -第3ブチルベンゾイン、アシロインエステル例えばベンゾインアセテートおよび α -アルカリベン

(4)

特公 昭51-43374

7

ゾイン、カルボニル基を含有する環に融合された
 少くとも1個の芳香族炭素環式環が存在する共役
 6員炭素環式環における環内炭素原子と結合した
 2個の環内カルボニル基を有する置換および未置
 換キノ、例えばエチルアントラキノ、ベンズ
 アントラキノ、およびベンゾフェノンおよび4・
 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンを包
 含する。開始剤は別々に、または例えばエチルア
 ントラキノと4・4'-ビス(ジメチルアミノ)
 ベンゾフェノンおよびベンゾインメチルエーテル
 とトリフェニルホスフィンのようにその他の共開
 始剤と同時に用いられる。また、1969年11
 月18日発行のチャンバースの米国特許第
 3479185号明細書、1970年12月22
 日発行のチャンらの米国特許第3549367号
 明細書、1971年1月26日発行のフアンの米
 国特許第3558322号明細書およびベルギー
 特許第759041号明細書に開示された開始剤
 および開始剤系は本発明の態様においても有用で
 ある。

光感受性組成物はまた、少量の熱付加重合抑制
 剤を、例えば光感受性組成物の重量を基礎として
 0.001ないし2.0%含有することができる。好
 適な2・6-ジ-第3ブチル-4-メチルフェノ
 ールおよびメトキシフェノールの他に用いられる
 適当な抑制剤としては、ハイドロキノ、および
 アルキルおよびアリル置換ハイドロキノ、第3
 ブチルピロカテコール、ピロガロール、ナフチル
 アミン、 β -ナフトール、2・6-ジ-第3ブチ
 ル-p-クレゾール、フェノチアジン、ビリジン、
 ニトロベンゼンおよびジニトロベンゼンを包含す
 る。その他の有用な抑制剤としてはp-トルキノ
 ン、クロラニルおよびチアジン染料、例えば、チ
 オニンブルー-G(C.I.52025)、メチレン
 ブルー-B(C.I.52015)およびトルイジン
 ブル(C.I.52040)を包含する。このよう
 な組成物は抑制剤の除去を行なうことなしに光重
 合または光交叉結合できる。

本発明の光感受性要素は光感受性組成物を溶媒
 注型することによりまたは上昇温度において押出、
 カレンダーまたは圧延操作することにより自己支
 持性シートとしての適当な注型用輪、ベルトま
 たは平板上に層の形態に製造される。前記層また
 はシートは適当な永久的支持体の表面に積層され

8

るかまたは、必要によりそれは適当な接着剤によ
 り固着されるかまたは溶液が適当な支持体上に直
 接被覆される。この光感受性要素は光感受性層下
 にハレーション防止物質を有する。例えば、支持
 体がハレーション防止物質を含有するかまたはそ
 の表面上にこのような物質の層または基層を有す
 る。前記要素は、ブラムベックの米国特許第
 2760863号明細書および同第2791504
 号明細書およびマツクグローの米国特許第
 3024180号明細書に記載の種類の態様にお
 いて製造される。光感受性層自体は、例えば染料
 または顔料が光感受性組成物に包含されている場
 合または前記層が十分に厚い場合、光吸収層とし
 て役割を果たすことが可能である。

適当な版台(ベース)または支持体物質として
 は、金属例えば鋼鉄およびアルミニウムの板、シ
 ートおよび箔、および種々のフィルム形成性合成
 樹脂または高重合体で構成されるフィルムまたは
 板で例えば、付加重合体および特にビニルクロ
 ライド、ビニルアセテート、スチレン、イソブチレ
 ンおよびアクリロニトリルとのビニルデンクロ
 ライド共重合体、ビニルクロライド単元重合体およ
 びビニルアセテート、スチレン、イソブチレンお
 よびアクリロニトリルとのビニルクロライド共重
 合体、例えばポリエチレンテレフタレートのような
 ポリエステル、ポリヘキサメチレンセバカミド
 のようなポリアミドの如き線状縮合重合体、エドワ
 ドの米国特許第3179634号明細書に開示され
 たワイルムのようなポリイミド、およびポリヘ
 キサメチレンアジバミドアジバートのようなポリ
 エステルアミドである。充填剤または強化剤が、
 種々の繊維(合成、変性または天然)例えばセル
 ロース繊維例えば綿、セルロースアセテート、ビ
 スコースレーヨン、紙、ガラスウール、ナイロン
 およびポリエチレンテレフタレートの如き合成樹
 脂または重合体版台中に存在可能である。これら
 の強化版台は積層形態において用いられる。米国
 特許第2760863号明細書に開示された種々の
 アンカー層は支持体および光感受性層の間の強
 力接着を与えるのに用いられ、透明状支持体の場
 合には支持体を通す活性線照射への予備露光が有
 用である。ブルグの米国特許第3036913号
 明細書に開示された接着剤組成物もまた有効であ
 る。

(5)

特公 昭51-43374

9

印刷用レリーフは本発明により上記要素の光感受性層の選定された部分を活性線照射に露光することによつて製造される。例えば、本質的に活性線照射に対し透過性で且つ実質的に均一な光学濃度の領域と活性線照射に対して不透過性で且つ実質的に均一な光学濃度の領域とを有する画像を有する透明画またはステンシルを通し実質的付加重合または光交叉結合が生起するまで、すなわち、前記層の照射露光部分が前記層の未露光部分または領域において生起する可成りの重合または交叉結合を伴わずして不溶化状態に転化されるまで露光され且つ熱可塑性エラストマー状ブロック共重合体用の溶媒により前記層の未露光部分を除去することにより製造される。付加重合または交叉結合中に、不溶化が起り且つ熱可塑性エラストマー状ブロック共重合体／エチレン性不飽和化合物および組成物が不溶化状態に転化せられる。

光感受性層の厚さはレリーフ画像において所望される厚さの直接函数であり且つこれは再生される主題およびレリーフの最終用途に関係する。例えば厚手の軟質レリーフはアニリン印刷に有用でありまた薄手の硬質レリーフは平版印刷に有用である。一般的には、重合性層の厚さは約0.013ないし約6.35mmまたはそれ以上に变化するであろうし、この範囲内の厚さの層は大部分の印刷用版に用いられよう。

光感受性層はまた、所望により融和性の可塑剤、その他の不飽和化合物および重合体を包含する。このような処理剤は、好ましくは熱可塑性エラストマー状重合体に対する優れた溶媒であつて、光感受性層全体に亘る不溶化の割合または範囲を改良し、未露光領域の除去を促進し且つ前記層の製造を助成するのに用いられる。有用物質としては、炭化水素油例えばナフテン、油およびパラフィン油、重合体および樹脂例えばポリスチレン、 α -メチルスチレン-ビニルトルエン共重合体、水素添加されたロジンのペンタエリスリトールエステル、ポリテルペン樹脂、エステル樹脂、ポリエチレン、ポリ- α -メチルスチレン、およびポリアクリレートおよびステアリン酸である。

光感受性層はまた非混和性の重合体または非重合体状有機または無機の充填剤または強化剤をも含有することが可能で、それらは活性線照射を散乱することなく且つ好ましくは本質的に透過性で、

10

例えば0.003mm以下の粒子サイズを有し且つ光感受性層の所望される性質により量的に変化するポリスチレン、有機シリカ、ベントナイト、シリカ、粉末ガラス、ステアリン酸亜鉛、酸化亜鉛である。組成物はまた、それらが活性線照射を強力に吸収することなく且つ付加重合反応を妨害することがない限り、識別または美観の目的のために染料（例えば、インジゴ）を含有することができる。

本発明の光感受性要素およびそれから得られる印刷用レリーフの酸素およびオゾン巧撃に対する抵抗性は光感受性組成物中に適当量の融和可能な周知の酸化防止剤および／または抗オゾン剤を混入することにより改良される。本発明において有用な酸化防止剤は、アルキル化フェノール例えば2-6-ジ-第3ブチル-4-メチルフェノールアルキル化ビスフェノール例えば2-2-メチレン-ビス-(4-メチル-6-第3ブチルフェノール)、1-3-5-トリメチル-2-4-6-トリス(3-5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2-(4-ヒドロキシ-3-5-第3ブチルアニリノ)-4-6-ビス-(n -オクチリチオ)-1-3-5-トリアゾン、重合されたトリメチルジヒドロキノン、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛およびジラウリルチオジプロピオネートを包含する。本発明の有用な抗オゾン剤は、微結晶性ワックスおよびパラフィンワックス、ジブチルチオ尿素、1-1-3-3-テトラメチル-2-チオ尿素、アンチオゾンナントAFD(ナフトン社製)、ノルボルネン例えば、ジ-5-ノルボルネン-2-メチルアジベート、ジ-5-ノルボルネン-2-メチルマレート、ジ-5-ノルボルネン-2-メチルテレフタレート等、オゾンプロテクター80(ライヒホルドケミカル社製)、 N -フェニル-2-ナフチルアミン、不飽和植物油例えばナタネ油、アマニ油、ペニバナ油、重合体および樹脂例えば、エチレンビニルアセテート共重合体樹脂、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン、塩素化エチレンメタクリル酸共重合体、ポリウレタン、ポリペンタジエン、ポリブタジエン、フルフラール誘導体樹脂、エチレンプロピレンジエンゴム、樹脂のジエチレングリコールエステル、および α -メチルスチレン-ビニルトルエン共重合体を包含

する。生成される印刷用レリーフのオゾン抵抗性はまた使用に先立ち上昇温度においてそれを焼なますことにより改良される。

光感受性組成物は一般的に固体物である。それらはまたしばしばそれらの組成によつていくぶん表面上で粘着性である。この後者の性質は、組成物をして支持体に対してそれら自身で接着せしめ且つ露光および現像工程中および印刷版としての不溶化された物質の引続いての使用中的両方において支持体にそれらを保持するための接着剤の適用を通常必要とはしないという利点を有する。例えばポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンまたは他の剝離可能な物質の薄いフィルムのような透明カバーシートが貯蔵または操作中に光感受性層の汚染または損傷を防ぐのに用いられる。また、薄くて硬く可撓性の溶媒可溶層、例えばポリアミド層、または既知の種類の離型剤例えばある種の市場入手可能なシリコーンは光感受性層の上表面において、その上に重ねられた画像を有する陰画または透明画を再使用のために保護するかまたは光感受性表面との接触または整合を改良することが所望の場合に用いられる。所望により、光感受性要素はまた、支持体の裏面に保護用の剝離可能層を備えた感圧接着剤層を有することが可能である。後者の除去にあたつては、要素は永久支持体例えば印刷版または金属版上に加工されるかまたはさもなければそれに接着される。

本発明の光感受性組成物は上記に特定した3種の本質的な成分、すなわち(A)溶媒可溶性熱可塑性エラストマー状ブロック共重合体化合物、(B)少くとも1個の末端ビニリデン基を含有する融和性付加重合し得るエチレン性不飽和化合物、および均一に全体に分散された(C)活性線照射により活性化し得る付加重合開始剤を混合することにより多くの方法で調製される。例えば、流動可能または押出可能な組成物は、それらおよびその他の所望の助剤を任意の順において、且つもし所望なら、溶媒例えば塩素化炭化水素例えばクロロホルム、四塩化炭素、トリクロルエチレンおよびクロロトルエン、ケトン例えばメチルエチルケトン、ジエチルケトン、およびメチルイソブチルケトン、芳香族炭化水素例えばベンゼン、トルエンおよびキシレン、およびテトラヒドロフランの助けをかりて混合することにより製造される。上記の溶媒は稀釈

として少量のアセトン、低分子量アルコール例えばメタノール、エタノール、プロパノール、例えば石油エーテルおよびソルベントナフサのような脂肪族炭化水素、およびエステル例えばメチル、エチルおよびブチルアセテートを含有することが可能である。前記溶媒は後に混合物または押出された層を加熱することにより除去される。

通常の混練、混合および溶液技術が組成物の製造において用いられ、その際特定の技術は各成分の性質における差異により変化せられる。均質の本質的に非光線散乱性組成物が任意所望の方法によりシートに形成される。例えば、溶媒注型、熱プレス、カレンダーがけまたは押出の処理が所望の厚さの層を調製するための適当な方法である。

いかなる光源からのおよびいかなる形式の活性線照射もこれらの開始工程において用いられる。照射は点光源から放射されるかまたは平行光線または発散光線の形態であつてよい。画像を有する透明面に比較的近接した広巾の照射源を用いることにより、透明面の透明領域を通過する照射は発散光線として侵入し、かくして透明面の透明部分の真下の光重合性層における連続発散領域を照射し、光重合された層の底部、すなわち、切頭体においてその最も大きい巾を有する重合体レリーフを生じ、その際レリーフの頂面は透明領域の寸法となる。活性照射によつて活性化し得る付加重合開始剤は一般的に紫外線領域において最大の感受性を示すものであるから、照射源はこの照射の有効量を提供しなければならない。このような光源としては炭素アーク、水銀蒸気ランプ、特別紫外線放射性螢光体を有するケイ光放電灯、アルゴングローランプおよび写真照明灯を包含する。これらのうち、水銀蒸気ランプ、特に太陽灯または「ブラックライト」型、およびケイ光太陽ランプが最適である。

高度に反射性の支持体が用いられる場合、画像を有する透明面における透明領域を通過する斜光線は90°以外の角度において版台の表面に当たり且つ反射の後に非画像領域において重合を起すであらう。この欠点は、入射照射の35%以下が反射されるような活性照射を十分吸収する介在層により照射反射性とした支持体上光感受性層がある場合は克服せられる。反射照射を吸収する層または非照射散乱層、またはハレーション防止層は、

支持体および光不溶化された画像の両方に接着している樹脂または重合体の溶液または水性分散物中に活性照射を実質的に吸収するような細かく分割された染料または顔料を分散せしめ、且つそれを支持体上に塗布してアンカー層を形成せしめ且つそれを乾燥することにより製造される。適当なハレーション防止顔料としてはカーボンブラック、二酸化マンガ、染料例えばアシッドブルーブラック(C. I. 20470)およびアシッドマゼンタO(C. I. 42685)を包含する。着色された金属版もまた有用である。

光感受性層および強化性支持体間に介在されるハレーション防止層は使用される場合には強化性支持体および光感受性層に対する適当な接着を有していなければならない。用いられ得る照射吸収性染料または顔料に対する適当な重合体状または樹脂キヤリヤーとしては、ポリビニル化合物例えばポリビニルクロライド単元重合体および共重合体例えばビニルクロライドとビニルアセテート、ジエチルフマレートまたはエチルアクリレートとの組合せを包含する。アクリル酸およびメタクリル酸の共重合体もまた用いられる。

本発明の光感受性組成物から製造された版を洗浄または「現像」するのに用いられる溶媒液は、溶媒可溶性熱可塑性エラストマー状ブロック共重合体／エチレン性組成物に対しては良好な溶媒作用を有しななければならない。且つ非重合化または非交叉結合化部分を除去するのに要する期間中不溶化された画像に対しまたは支持体物質、ハレーション防止層またはアンカー層に対しては殆ど作用を有しないものでなければならない。メチルエチルケトン、ベンゼン、トルエン、キシレン、四塩化炭素、トリクロロエチレン、メチルクロロホルム、テトラクロロエタン並びに例中掲示されるような化合物または混合物は特に有用な溶媒である。ときには、溶媒が例えば30～50℃に加温される場合、または溶媒が非溶媒との混合物例えばエタノールとトリクロロエチレンの組合せの如きで用いられる場合に最高の結果が得られる。このような非溶媒の混入は不溶性化された画像の膨潤を低減せしめる。

レリーフが形成される現像段階においては、溶媒は注加、浸漬、噴霧またはローラー適用による

ような任意の通常方法で適用される。ブラッシングは組成物の未重合または未交叉結合部分の除去を促進する。

本発明により製造された印刷用レリーフは全ゆる種類の印刷において用いられるが、印刷用および非印刷用領域間に高さの差異が要求されるような種類の印刷、および特に弾力性の印刷領域が要求される、例えば変形しうる印刷面への印刷に対するようなアニリン印刷の如き種類のものに最も適用可能である。これらの種類の印刷としては、例えばドライオフセット印刷、普通の平版印刷（後者が印刷用および非印刷用領域間の一層大きい高さの差を必要とする）のようにレリーフの凸部によりインクが運ばれる印刷、およびインクが例えば凹版印刷例えば線および逆転ハーフトーンのようなレリーフの凹み部により運ばれる印刷を包含する。前記版はまた多色印刷にも有用である。

本発明の光感受性組成物はまた、蝕刻、グラビア用のフォトレジスト、平版、および「シルクスクリーン」印刷用のスクリーンの調製にまたはステンシルとして有用である。前記組成物は印刷胴、例えばプラスチックまたは金属胴の上に被覆されまたはその上に光感受性エラストマー層として取付けられる。

前記光感受性組成物は、上記印刷用途に加うるに、容易に不溶性化された固体状の付加重合し得る組成物が役立つような他の目的に対しても有用であり、例えば、装飾用額縁としてまたは装飾効果生成のために、自動彫刻機、鋳型成形、載断およびスタンプ染色用のパターンとして、ネームスタンプ用、模型地図用、ガスケツト用、例えばフィルムベース上、ローラー上、タンク内用の速硬化被覆、印刷回路の製造用、表面に螢光体を固着せしめてカラーテレビジョン・スクリーン用、およびその他のプラスチックまたはエラストマー状物品の製造に有用である。

本発明は以下に示す例によりさらに説明される。
例 I

光感受性熱可塑性エラストマー状固体状シートが次の手法により調製された。少量のテトラヒドロフラン中の2-エチルアントラキノン0.0467gおよびp-メトキシフェノール0.0924gの溶液がトリメチロールプロパントリアクリレート4.33gに添加された。この混合物は、ポリスチ

15

レン-ポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体(分子量 ~ 76000)3.016gおよび2.6-ジ-第3ブチル-4-メチルフェノール0.06gのシクロヘキサン溶液(140ml)に加えられ次いで60℃に加熱され且つ2時間勢よくかきまぜられた。約85℃のガラス転移温度を有するポリブタジエンブロックは4000 cpsの溶液粘度(25重量%トルエン溶液としてブルックフィールド粘度計LVF型により $\phi 3$ のスピンドルを用いて、200の換算係数で6 rpmにおいて測定した)、比重0.95および伸張度800%(25重量%のトルエン溶液からの注造フィルムに対して得られた)を有するブロック共重合体6.9重量%からなり、ポリスチレンブロックは約100℃のガラス転移温度を有する。得られる均質溶液は多孔性ラバーフォームが残るまで数時間70℃におけるオーブン中にて脱気された。この固体物は一夜60℃における真空下にさらに脱気され次いで数分間1.12kg/cm²の圧力をかけることにより0.84mmのスペーサーを用いる110℃における平圧プレスにおいて、0.05mmの未被覆状態の二軸配向されて熱セットされたポリエチレンテレフタレートフィルムの2枚のシート間に0.76mm厚の透明層に成形された。ポリエステルのカバーシートを半分剥離した後、その層は40分間、4個の平行な15Wのゼネラルエレクトリックブラックライトランプ(F15T8-BLB)(ランプの中心間3.81cm間隔)からの活性線照射に7.62cmの距離において露光された。つづいてテトラヒドロフラン中に一夜浸漬されたとき、層の露光された半分は、数分以内にテトラヒドロフランに溶解した未露光の半分とは対照的に若干膨潤した。

例 II

1.63mm厚の光感受性エラストマー状シートが35平圧プレス上で適当なスペーサーを使用して上記例Iにおけるようにして調製された。ポリエステルカバーシートを去除した後、光感受性シートは窒素ガス下に2日間調節され次に画像的に20分間画像を有する透明画を通して活性線照射に上記例Iのごとく露光された。シートは次にテトラヒドロフラン中で2.25分間洗浄されて深いレリーフ画像を生成しその画像はつづいて乾燥、窒素ガスによる調節および活性線照射に対し上記例Iの

16

ようにして2.5時間二次露光された。そのレリーフは成型加硫ゴムレリーフを集積した。

例 III

上記例Iのポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体3.001g、1.4-ブタンジオールジアクリレート4.02g、2-エチルアントラキノン0.0448g、2.6-ジ-第3ブチル-4-メチルフェノール0.06gおよびp-メトキシフェノール0.087gのシクロヘキサン40ml中の溶液が上記例Iのようにして調製され、次いで溶媒が真空下に溶液を70℃に加熱することにより除去された。このものを60℃において真空下に一夜乾燥後、それは0.05mmの二軸配向されて熱セットされたポリエチレンテレフタレートフィルムの2枚のシート間において110℃で且つ1.12kg/cm²で15分間平圧プレスにおいて適当なスペーサーを用いて成形し1.63mm厚のシートとした。ポリエステルカバーシートを去除してから、その試料は窒素ガス中で4時間調節され、上記例IIにおけるごとくにして活性線照射に対して画像を有する透明画を通して16分間画像的に露光され、つづいてテトラヒドロフラン中で1分間洗浄された。得られたエラストマー状の深いレリーフ版はさらに窒素ガス中で2日間調節され、次に上記例IIのようにして活性線照射に対して二次露光された。アルコールをベースとしたインクによりインク処理されたこのエラストマー状レリーフの表面が紙面にプレスされたとき、印刷された画像は原画像透明画の陰画を忠実に再生した。

例 IV

光感受性熱可塑性エラストマー状固体状シートが、ポリスチレン-ポリイソブレン-ポリスチレンブロック共重合体(分子量 ~ 100000)15.63g、トリメチロールプロパントリメタクリレート23.4g、2-エチルアントラキノン0.216g、p-メトキシフェノール0.12gおよび2.6-ジ-第3ブチル-4-メチルフェノール0.313gから上記例IIIにおけるような処理方法を用いて調製された。ポリイソブレンブロックは約72℃のガラス転移温度を有し且つ溶液粘度(上記例Iと同様に測定)1600、比重0.93、ショア型Aデュロメーター(ショア・インスツルメント社製)による測定の硬度37

(以下ショアー硬度で示す)、および伸張率
1300%(25重量%のトルエン溶液から注造
されたフィルムに対して)を有するブロック共重
合体85重量%からなる。ポリエステルカーバ
フィルムの1つが剥離されて試料が1時間窒素ガス
中で調節された。それは25分間光感受性表面と
接触して置かれた画像を有する透明画を通して、
上記例Iに記載の照射源を用いて画像的に露光さ
れた。露光された表面はメチルクロロホルムによ
り4.5分間噴霧洗浄された。レリーフ付のシート
は次いでポリエステル版台を通して50分間同一
照射源に二次露光せられてポリエステル支持体に
堅固に接着された高度の弾力のあるレリーフを生
成せしめた。

例 V

光感受性熱可塑性エラストマー状シートがベン
ゾインメチルエーテル3.5gをヘキサメチレング
リコールジアクリレート3.5g中に溶解せしめる
ことにより調製された。その溶液は3.78L容量
のビン中のポリスチレン-ポリイソブレン-ポリ
スチレンブロック共重合体(上記例IVに記載)

65.9.9gおよび2.6-ジ-第3ブチル-4-
メチルフエノール1.6gに対して添加せられてそ
れらの成分が手振盪により混合された。この混合
物5パッチが、5.08×2.54cmの単一スクリュ
ー押出機(キリオン#K100型)中に連続的に
導入された。混合物は170℃において且つ約5
分間42rpm(〜3.0kg/時)で押出され10.16
×0.076cmのシーティング・ダイを通つて出て
水で冷却された注造用ホイール上で急冷されて
10.16×0.102cmのシートを形成した。この
シートの約80gが0.05mmの未被覆状態の二軸
配向され且つ熱セットされたポリエチレンテレフ
タレートフィルムの2.03×2.03cmの大きさの
2枚の間において2個の2.79mmのスペーサーを
用いて100℃で且つ90.72.8kg圧におけるバ
サデナ・ハイドロリック社製プレスにより熱圧
されて2.79mm版にされた。頂部のポリエステル
シートがつづいて除去されて前記版がゴムロー
ーを用いて0.019mmのポリエチレンフィルムと
積層された。版のポリエチレンフィルム側は画像
を有する透明画でカバーせられて真空フレーム中
に配置された。その版は次に5分間真空下
に10.16cmの距離において普通のランプホルダー

における4個の平行の40ワットの紫外線ケイ光
ランプ(シルバニアFR48T12-BL-VHO-180ブラックライト)の列により画像
的に露光された。ランプの中心は5.08cm離れて
2個のファンが熱増加を低減するのに用いられた。
露光後、ポリエチレンシートが取除かれてエラス
トマー状版の表面がメチルクロロホルムおよびエ
タノールの3:1溶媒混合物によりぬらされたブ
ラッシュブラシで洗浄されて版上にレリーフ画像
を生成せしめた。その版はメチルクロロホルムお
よびエタノールの3:1溶媒混合物中の2.6-
ジ-第3ブチル-4-メチルフエノールの2%溶
液に浸漬された。その湿潤状態の版は上記と同一
の照射液を用いて10分間空気中において二次露
光せられた。版は45のショアーA硬度を有した。
ポリエステル裏張りシートは剥離され、版は両
面接着テープにより円周3.81cmの固い胴にとり
つけられた。胴はcm当り7.87本のアニロックス
ローラーの取付けられたキッダーG I印刷機
(86.44cm巾)にすえつけられた。インクはデ
ル・バル社製の「ポリプリント・ベツカーマン・
レッド」#40-0-0-3478が用いられた。材
料は0.032mmの押出ポリエチレンで直径33.02
cmのロールに供給せられ各ロールは約3000刷
りを生産した。アニリン印刷版が195000刷
りの印刷量をこなし摩耗の徴候を示さなかつた。
この版からの印刷品質は少くとも天然ゴムから普
通につくられた版からのそれと同等である。

例 VI

光感受性熱可塑性エラストマー状固体状シート
が、ポリ-α-メチルスチレン-ポリ-β-タジエ
ン-ポリ-α-メチルスチレンブロック共重合体
(分子量〜115000、175℃のガラス転移
温度を有するポリ-α-メチルスチレン2.5%)
1.1g、ヘキサメチレングリコールジアクリレ
ート0.23g、ナフテン油0.16g、2.6-ジ-
第3ブチル-4-メチルフエノール0.015g、
ベンゾインメチルエーテル0.0011gから上記
例IIIの手法を用いて調製された。ポリエステルカ
ーシートの1つが取除かれて光感受性シートが
0.019mmのポリエチレンフィルムと積層された。
その試料は画像を有する透明画(ポリエチレンカ
ーシートの上に置かれた)を通して真空フレ
ーム中で25分間活性線照射(上記例Iに記載)に

(10)

特公 昭51-43374

19

露光された。ポリエチレンフィルムは剝離されて露光されたエラストマー状シートが4分間メチルクロロホルム中におけるブラッシングにより現像された。次に試料は30分間同一照射源に二次露光された。得られるエラストマー状シートは0.69mmのレリーフ画像を有し且つ成形加硫ゴムに相似していた。木版に接合時には、そのレリーフはインクパッドでゴムスタンプとして用いられよう。

例 VII

光感受性熱可塑性エラストマー状シートが、ポリ- α -メチルスチレン-ポリブタジエン-ポリ- α -メチルスチレンの代りにポリ- α -メチルスチレン-ポリイソブレン-ポリ- α -メチルスチレン(分子量 ~ 82000 、ポリ- α -メチルスチレン30%) 1.1gが用いられたことを除いて上記例VIにおけるごとくにして調製、画像的露光および製版せられた。生成されたエラストマー状レリーフは0.76mmでゴムスタンプとして用いられ紙またはその他の材料の上にプリントせしめられた。

例 VIII

14種類の熱可塑性エラストマー状シートが、ポリスチレン-ポリイソブレン-ポリスチレンブロック共重合体(上記例IVに記載、以下SISと記す)、酸化防止剤2・6-ジ-第3ブチル-4-メチルフェノール(以下AOと記す)、活性照射により活性化し得る2種類の重合開始剤2-エチルアントラキノン(以下PI-1と記す)およびベンゾインメチルエーテル(以下PI-2と記す)のいずれか1種、および次表に示すエチレン性不飽和化合物の1種をそれらの示される量において用いて調製された。

20

シート	使用量 (g)	エチレン性不飽和化合物
1	36.7	ヘキサメチレングリコールジメ タクリレート
2	36.7	2・2・4-トリメチル-1・3- ペンタンジオールジメタ クリレート
3	11.8	デカメチレングリコールジア クリレート
4	36.7	ジアリルフマレート
5	36.7	1・3・5-トリイソプロペニ ルベンゼン
6	3.5	2・2-ジ(p-ヒドロキシフ エニル)-プロパンジメタクリ レート
7	5.6	ポリオキシエチル-2・2-ジ (p-ヒドロキシフェニル)ブ ロパンジメタクリレート
8	5.0	第3ブチルアクリレート
9	5.0	N・N-ジエチルアミノエチル アクリレート
10	3.8	1・4-ブタンジオールジメタ クリレート
11	15.0	1-フェニルエチレン-1・2- ジメタクリレート
12	15.0	スチレン
13	15.0	1・4-ジイソプロペニルベン ゼン
14	10.0	2・2-ジ(p-ヒドロキシフ エニル)-プロパンジアクリ レート

各シートにおいて用いられたその他の成分のグラム数は次表に表示せられる。

(11)

特公 昭51-43374

21

22

シート	SIS	AO	PI-1	PI-2
1	199.5	0.5	0.6	0
2	199.5	0.5	0.6	0
3	223.4	0.6	0.59	0
4	199.5	0.5	0.6	0
5	199.5	0.5	0.6	0
6	299.2	0.08	0.06	0
7	49.27	0.13	0.14	0
8	44.89	0.11	0.09	0
9	44.89	0.11	0.09	0
10	59.75	0.25	0.12	0
11	84.79	0.21	0	0.5
12	84.79	0.21	0	0.5
13	84.79	0.21	0	0.5
14	188.15	0.5	0	0.8

シート6ないし10は上記例IVにおけるごとく

を調製され、その他のシートは下記例XVIIにおけるごとくにして調製された。上記例Iの照射源を用いて、各シートは約45分間活性線照射に画像的に露光され、次いでメチルエチルケトンおよびメチルクロロホルムの7:3の溶媒混合物により4分間噴霧洗浄せられた。各々の得られたエラストマー状印刷用レリーフはそれらの耐久性および印刷材の品質において普通の天然ゴムアニリン印刷版と相似していた。

例 K

7種類の熱可塑性エラストマー状シートが、ポリスチレン-ポリイソブレン-ポリスチレンブロック共重合体(上記例IVに記載、以下SISと記す)、酸化防止剤2・6-ジ-第3ブチル-4-メチルフェノール(以下AOと記す)、2種類のエチレン性不飽和化合物、ヘキサメチレングリコールジアクリレート(以下HDと記す)およびトリメチロールプロパントリメタクリレート(以下TTと記す)のいずれか1種類、および次表に掲げる重合開始剤の1種から調製された。また、シートにおいて用いられた各成分のグラム数も表中

シート	開 始 剤	SIS	AO	HD	TT
1	ベンゾフェノン 0.70g 4・4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン 0.01g	50.01	0.13	9.5	0
2	ベンゾインメチルエーテル 0.5g トリメチルホフフィン 0.5g	93.17	0.23	5.0	0
3	α-第3ブチルベンゾイン 0.5g	94.26	0.24	5.0	0
4	2-第3ブチルアントラキノ 0.92g	299.25	0.75	0	55.02
5	ベンゾイン 1.20g	105.14	0.26	6.0	0
6	ベンゾインアセテート 0.5g	94.26	0.24	5.0	0
7	ベンジル 0.8g	112.92	0.28	6.0	0

第1のシートは上記例IV、その他のものは下記例XVIIにおけるごとく調製された。上記例IVのようにして、7種類のシートの各々は活性線照射に対して画像的に露光され、処理されてレリーフ画像を生成せしめた。各々得られたエラストマー状印刷用レリーフは通常の成形天然ゴム版のそれと比較しうる両像性質を生じ、またシート「3」に関しては、その印刷性質はその他のものより優

れ且つ露光領域を不溶性化するのに一層少い露光ですんだ。

例 X

ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体(分子量100000、約40重量%が1,2の付加重合により且つ約60%が1,4の付加重合により形成されるポリブタジエンブロックがブロック共重合体の75重量%を占

23

める)が、ジョーンズの米国特許第3431323号明細書における教示のごとくにして水素添加された。ポリブタジエンブロックが95%以上水素添加されたのに対しポリスチレンブロックは10%以下の水素添加であつた。水素添加されたブロック共重合体80g、ヘキサメチレングリコールジアクリレート8.0g、2-エチルアントラキノン0.2g、2・6-ジ-第3ブチル-4-メチルフェノール0.8g、およびp-メトキシフェノール0.4gが20分間155℃においてロールミル処理され次いで上記例Vにおけるごとの140~150℃においてプレスされて版とされ、2.79mm厚のシートとなつたが、但しその場合用いられたカバーシートの1つは、アレスの米国特許第2779684号明細書の例IVに記載の0.10mmの樹脂被覆されたポリエチレンテレフタレートフィルムであつた。版は上記例Vのようにして20分間画像的に露光された。未被覆のポリエチレンテレフタレートカバーフィルムが次に剝離されて前記版はトルエンにより1.5分間噴霧洗浄することにより現像されてレリーフ画像を生成せしめた。現像された版は乾燥され次に樹脂被覆された支持体を通して30分間上記例Vに記載の活性線照射に二次露光せられてアニリン印刷に有用で且通常製された天然ゴムの印刷用版よりも一層大きい酸化抵抗性をもつ支持されたエラストマー状レリーフ画像を生成した。

例 X

光感受性熱可塑性エラストマー状シートが、ブロック共重合体が本質的には完全に水素添加されてブタジエンならびにスチレンの不飽和物を共に取除くことを除き上記例Xの場合と同様にして調製された。第2の光感受性熱可塑性エラストマー状シートが同様にして、上記の水素添加されたブロック共重合体110g、トリメチロールプロパントリメタクリレート8g、2-エチルアントラキノン0.2g、2・6-ジ-第3ブチル-4-メチルフェニル1.1gおよびp-メトキシフェノール0.40gにより調製された。上記例Xと同様にして画像的に露光され且つ処理されたとき前記の2種の光感受性シートの各々から被覆されたポリエチレンテレフタレート支持体と堅固に接着されたエラストマー状レリーフ版が生成された。普通に調製された天然ゴム版と比較すれば、上記のエ

24

ラストマー状印刷版はオゾンおよび酸化攻撃のために印刷特性が阻害されるまでに一層長期間アニリン印刷に用いられた。

例 XII

部分的に水素添加された上記例Xのブロック共重合体80g、トリメチロールプロパントリアクリレート12g、ベンゾインメチルエーテル0.8gおよび2・6-ジ-第3ブチル-4-メチルフェノール0.8gが均質に混合されるまで155℃においてロールミル処理された。次にその混合物は熱プレスされて上記例Vのような2枚の0.05mmの未被覆状の2軸配向された熱セットされたポリエチレンテレフタレートフィルム間に2.79mmのシートにせられた。第2の光感受性熱可塑性エラストマー状シートが、上記例Xに記載の完全水素添加されたブロック共重合体の80gが上記の部分的に水素添加されたブロック共重合体の代りに用いられたことを除いて上記のようにして調製された。ポリエステルカバーシートの1つがポリエチレンフィルムにより置換えられた後、各試料は上記例Vにおけるごとくにして30分間画像的に露光された。ポリエチレンフィルムが剝離されて各試料はトルエンにより2分間噴霧洗浄されエラストマー状レリーフを生じ、それは乾燥およびそれにつづく上記と同じ照射に10分間二次露光することによりポリエチレン材への印刷用の印刷版として用いられた。オゾン攻撃に対する両印刷版の抵抗性は実質的に普通に天然ゴムから生成された同様の印刷版よりも良好であつた。

例 XIII

光感受性熱可塑性エラストマー状シートが次の手法により調製された。ポリスチレン-ポリイソブレン-ポリスチレンブロック共重合体(上記例IVに記載)2166g、ヘキサメチレングリコールジアクリレート180g、ベンゾインメチルエーテル2.5g、2・6-ジ-第3ブチル-4-メチルフェノール5.4g、ナフテン油240g、α-メチルスチレン-ビニルトルエン共重合体(160℃における熔融粘度は約10ポイズ)360gおよび微結晶ワックス30gが上記例Vにおけるごとく混合されてその混合物は熔融押出機を通された。その物質は冷水中で約10分間急冷された。それはつづけて85℃に予熱され次に約110℃において4本のロール式実験用カレン

(13)

特公 昭51-43374

25

ダーでの2枚のポリエステルシート間でカレンダー処理されて2.79mm厚のエラストマー状光感受性層を与えた。ポリエステルシートの1つが0.05mmの未被覆状の2軸配向された熱セットされたポリエチレンテレフタレートであり、他方のシートは上記例Xにおけるような薄い樹脂被覆物で被覆された0.10mmの2軸配向された熱セットされたポリエチレンテレフタレートであった。0.05mmのポリエステルカバーシートが0.013mm厚のポリプロピレンフィルムで置き換えられて試料は20分間上記例Vにおけるごとく透明画を通して露光されてガasketの陰画像を生じた。ポリプロピレンカバーフィルムの除去により、試料のエラストマー状表面は、トリクロルエチレンおよびエタノールの3:1混合物で湿潤されたブラシにより洗浄された。試料は次に乾燥され、10分間上記のごとき活性線照射に二次露光（後露光）され、且つ残りのポリエステル支持体が剥ぎ取られた。得られたエラストマー状ガasketは2.67mm厚でショアー硬度45を有した。それは原透明画の陽画に厳密に相似し且つ永久ひずみなしに圧縮または伸張することが可能であった。第2の複雑なガasketが同様に不規則ハニカムの陰画像を有する透明画から生成された。

例 XIV

深いレリーフ平版印刷用版の製造に有用な光感受性要素が次に示すようにして調製された。

下引き支持体が巾4.064cm厚さ0.16mmのスズメツキされた鋼を用いて1967年5月3日に発行されたドイツ特許第1959716号明細書の例IIIに記載のごとくに調製された。

接着剤組成物は、(A)固体分が過剰のエチレングリコールとジメチルテレフタレート、ジメチルイソフタレート、ジメチルセバケートおよびジメチルアジベートの反応混合物から後者4種の反応体のモル比が順に4:4:1:1において調製されたコポリエステルからなり、ジオキサン、トルエンおよびシクロヘキサンで構成される混合溶媒(30/40/2)中18%の前記固体分の溶液100g、(B)ドイツ特許第1959716号明細書の例Iに記載のポリイソシアネート溶液3.33g、および(C)固体分がドイツ特許第1959716号明細書の例Iに記載のエポキシ樹脂からなり、メチルエチルケトンおよびジオキサンからなる混

26

合溶媒(1/1)中20%の前記固体分の溶液11.25gで構成された。

この接着剤組成物は下引き状態のスズメツキされた鋼鉄支持体上に被覆されて約0.038mm厚の接着剤組成物層を形成した。その接着剤組成物が乾燥されて1分間230℃において加熱することによりキュアされて約0.008mm厚の接着剤層を与えた。

バリヤ溶液は、(A)固体分がスミスの米国特許第3012952号明細書の例Iに記載されたと同様の方法で調製された光重合性組成物からなり、メチルエチルケトンおよびメチルセロソルブの混合溶媒(7/3)中20%の前記固体分の溶液100gおよび(B)ベンゾイルパーオキサイド(熱開始剤)1.60gで構成された。

バリヤ組成物は接着剤被覆された支持体上に被覆されて約0.13mm厚のバリヤ組成物層を形成した。バリヤ組成物は乾燥されて1分間230℃において加熱することによりキュアされ約0.025mm厚の部分重合されたバリヤ層をもたらした。

光感受性熱可塑性エラストマー状の層が上記例IIIのごとくに次の組成物すなわちポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体(上記例I)61.69g、1.4-ブタンジオールジアクリレート16.0g、2-エチルアントラキノ0.20g、p-メトキシフェノール0.25gおよび2.6-ジ-第3ブチル-4-メチルフェノール0.15gから調製された。この層は、上記の被覆状スズメツキされた鋼支持体に対し、230℃において支持体および未被覆状のポリエステルカバーシートの間で25分間0.76mmのスパーサーを用いて熱プレスすることにより積層された。ポリエステルカバーシートが取除かれて後、その光感受性シートは上記例IIのごとくして25分間画像的に露光され次いでテトラヒドロランにより4~5分間噴霧洗浄された。得られるレリーフは深さ0.71mmで、上記例IIのごとくに二次露光の後ショアーD硬度43を有した。そのレリーフ画像は、はね返り性の弾力あるもろさのないもので、平版印刷版としてはレリーフクラツキングがなく、180°の角度まで曲げることが可能であった。その版は直径10.16cmの印刷胴に置かれ、インク処理されて印刷に用いられた。画像透明画の陰画の満足すべき印刷複写物が得られた。

(14)

特公 昭51-43374

27

例 XV

光感受性可塑性エラストマー状試料が上記例Ⅲの処理方法を用いて次に示す成分、すなわちポリスチレンーポリイソブレンーポリスチレンブロック共重合体（上記例Ⅳに記載）50g、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリアクリレート（分子量462）2.8g、およびベンゾインメチルエーテル0.21gから調製された。試料は、1つのポリエステルカバーシートが米国特許第3179634号明細書の例19に記載の如くに調製された未被覆の0.05mmのポリイミドフィルムと置換えられたことを除いて上記例Ⅲの如くにして1.02mmのシートに押圧された。ポリエステルカバーシートが取除かれて前記試料は窒素ガスの減圧下に15分間上記例Ⅳにおけるように画像的に露光された。次にシートがエチルアセートおよびメチルクロロホルムの7:3の溶媒混合物により3.5分噴霧洗浄された。エラストマー状レリーフが上記例Ⅲのように用いられたとき、原画像透明画の陰画を忠実に複製した。

例 XVI

120gずつ秤量された5種類の試料は、その各々がヘキサメチレングリコールジアクリレート5重量%、ベンゾインメチルエーテル0.5重量%、2・6-ジ-第3ブチル-4-メチルフエノールおよび次に示す成分の1種を含有することを除いて上記例XVIIと同様に調製、露光および製版処理された。すなわち、

シート	重量%	成 分
1	0.3	1・3・5-トリメチル-2・4・6-トリス(3・5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン
2	0.3	2-(4-ヒドロキシ-3・5-第3ブチルアニリン)-4・6-ビス(α-オクチルチオ-1・3・5-トリアジン)
3	1.5	1・1・3・3-テトラメチル-2-チオ尿素
4	10.0	アミノ油
5	15.0	α-メチルスチレンビニルトルエン共重合体(140℃の熔融粘度35ポイズ)

上記例XVIIの光感受性シートとの比較時、シ-

28

ト1および2は酸素の存在に対し一層感受性が少なかった。同様にシート3, 4および5から調製された印刷用レリーフはオゾン攻撃、老化によるクラッキングおよび撓曲に基づく欠点を受けることは一層少なかった。

例 XVII

光感受性熱可塑性エラストマー状の層が、ポリスチレンーポリイソブレンーポリスチレンブロック共重合体（上記例Ⅳに記載）180.3g、ヘキサメチレングリコールジアクリレート10.0g、ベンゾインメチルエーテル1.0g、2・6-ジ-第3ブチル-4-メチルフエノール0.45g、2・2-メチレン-ビス-(4-メチル-6-第3ブチルフエノール)0.6g、ジラウリルチオジプロピオネート0.6g、3-シクロヘキセニルデンメチルベンジルエーテル5.0gおよび微結晶性ワックス2gから調製された。成分は120℃において15.24×30.28cmのゴムミル中でロールミル処理され次いでその混合物はシートに押圧されつづいて10分間上記例Ⅴのようにして画像的に露光された。露光された表面は4分間、エチルアセート:メチルクロロホルムの7:3溶媒混合物で噴霧洗浄されて乾燥され、次いで10分間二次露光された。6ヶ月間貯蔵後のエラストマー状レリーフはオゾン攻撃によるクラックの徴候は示さなかった。同様に、同方法により製造され且つルーピングによる25%伸張されたレリーフは7日後にも明白なオゾン障害はなかった。引刷機に取りつけられ且つインク処理されたときの両レリーフは満足すべき印刷画像を生成した。

例 XVIII

ポリエステルカバーシート間における光感受性熱可塑性エラストマー状の層が上記例XVIIにおけるように次の成分すなわち、ポリスチレンーポリイソブレンーポリスチレンブロック共重合体（上記例Ⅳに記載）232.42g、ヘキサメチレングリコールジアクリレート23.6g、2-エチルアントラキノン0.59gおよび2・6-ジ-第3ブチル-4-メチルフエノール0.58gを用いて調製された。25分間上記例Ⅲにおけるとき画像的に露光後、露光表面が2-ブタノンおよびメチルクロロホルムの3:2溶媒混合物により噴霧洗浄された。試料は乾燥されて上記例Ⅰに記載の活性線照射に45分間二次露光されて深さ0.61mmで

29

且つシヨア-A硬度43のエラストマー状レリーフを生成した。厚さ6.35mmのエラストマー状レリーフが同様に調製され、段ボール紙原料を用いるアニリン印刷版として用いられたとき少くとも通常のゴム版から生成されたものと比較しうる印刷品質を示した。

例 XX

光感受性層が次の成分すなわち、ポリステレン-ポリブタジエン-ポリステレンブロック共重合体(上記例Iに記載)3.0.0.4g、シクロヘキサン10.0ml、トリエチレングリコールジアクリレート7.4.6g、2-エチルアントラキノ0.0.7.1.1g、p-メトキシフェノール0.0.8.7.2gおよび2-6-ジ-第3ブチル-4-メチルフェノール0.0.6gを用いて調製された。ブロック共重合体および2-6-ジ-第3ブチル-4-メチルフェノールは粘性溶液が形成されるまでシクロヘキサン中で還流され、その後その他の成分がシクロヘキサン溶液中に添加された。その混合物は加熱されて透明溶液が形成されるまで攪拌された。その溶液は次に真空中で70℃において加熱されて溶媒を除去した。得られる物質は2枚のアルミニウム箔の間で上記例Iにおけるとき0.76mmのエラストマー状シートにプレス処理され且つ同様に露光された。生じた透明のフィルムは未露光フィルムよりも硬質で16時間テトラヒドロフラン中への浸漬時も溶解しない。

例 XX

ポリステレン-ポリイソブレン-ポリステレンブロック共重合体(上記例IVに記載)2.2.7g、2-2-ジメチロールプロパンジアクリレート2.0.0.0g、ベンゾフェノン0.5.0.0g、4-4'-ビス-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン0.1.5.0g、2-6-ジ-第3ブチル-4-メチルフェノール0.0.6g、ナフテン油1.5gおよび水素添加ロジンのペンタエリスリトールエステル5gのメチルクロロホルム10.0ml溶液が調製されて0.15mmのドクターナイフを用いて0.10mmのポリテトラフルオロエチレンのフィルム上に被覆された。乾燥後、光感受性層が銅被着されたエポキシガラス繊維板の銅表面上に1.05℃における熱プレス処理により積層された。ポリテトラフルオロエチレンカバーシートが剝離されて0.025mmのポリプロピレンフィルムと置き換えられ上記例

30

Vのようにして5分間画像的に露光された。カバーシートが捨てられて露光された表面はメチルクロロホルム:エチルアセテートの3:7溶媒混合物で3.5分間ブラシ処理され40℃における攪拌状態の塩化第二鉄溶液中に浸漬された。前記層の未露光部分に相当する領域が蝕刻流失されて残る露光された層がトリクロロエチレンにより取除かれて原透明面の陰面銅画像を形成した。

例 XX

ポリプロピレンカバーシートを有する銅被着エポキシガラス繊維板に積層された光感受性層が上記例XXの場合と同様に調製された。その光感受性層は、ニューアーク社製のキセノンアーク源を用いるフリットツブ型のニューアーク・プレート・メーカー、モデルFT-261を用いて5分間印刷回路の画像を有する透明面を通して露光された。層の未露光部分は次に上記例XXのように取除かれて印刷回路の陰面レジスト画像を形成した。そのレジスト板は水で洗い流され次いで25%の硫酸中に20秒間浸漬され続いて水で洗われ次に25%の過硫酸アンモン溶液中で25秒間洗われた。前記板は再び水で洗われ次いで25%の硫酸に20秒間浸漬され最終的に蒸留水で洗われた。レジスト銅板は次に示す組成のピロリン酸銅メッキ浴中に配置された。

銅 (Cu^{+2})	30 g/l
ピロリン酸塩 ($\text{P}_2\text{O}_7^{-4}$)	200 g/l
硝酸塩 (NO_3^{-1})	8 g/l
アンモニア (NH_3)	2 g/l
正リン酸塩 (HPO_4^{-2})	0.1 g/l

この浴はpH8.2且つ50℃に保持された。ピロリン酸塩の銅に対する重量比は7.5であつた。浴は322.5アンペア/㎡の陰極電流密度で1.5ボルトにおいて作動された。画像形成された銅被着板の未保護状態の非レジスト領域上に銅が15分間電気メッキ浴中に沈積せられその後それは浴から取除かれて空气中で乾燥された。

レジスト板の電解的に沈積された銅は次に金によりメッキ仕上されて次にそのレジストはメチレンクロライドを用いて剝離せられた。板は45°ボーメの塩化第二鉄中で蝕刻され且つパターンメ

(16)

特公 昭51-43374

31

ツキされた印刷回路板を形成した。

例 XXII

ポリスチレン-ポリイソブレン-ポリスチレン
ブロック共重合体(上記例IVに記載)1.255g、
ヘキサメチレングリコールジアクリレート9.0g、5
ビス-(2-オ-クロロフェニル-4-5-ジフ
エニルイミダゾリル)0.30g、トリス-(2-
メチル-4-ジエチルアミノフェニル)メタン
0.15g、ナフテン油0.50gおよび水素添加さ
れたロジンのペンタエリスリトールエステル
2.50gのトリクロロエチレン75ml溶液が調製
されて0.05mmのドクターナイフを用いて非処理
状態のブラシ目のアルミニウムの版に被覆された。
乾燥後、その光感受性表面は、ゴムローラーを用
いて0.025mmのポリプロピレンフィルムと積層
せられ次に上記例Vの場合と同様に2分間画像的
に露光された。ポリプロピレンフィルムは剝離さ
れ且つ露光された層は上記例XXのように2.5分
間ブラシ現像された。現像された画像をもつアル
ミニウム版はアラビアゴムで処理されて、画像形
成された表面が水で湿潤され且つ標準油性平版用
インクが適用された。版の未露光範囲に相当する
領域がインクを保持しなかつたのに対し版の露光
された範囲に相当する領域はインクを保持した。
インクの付いた画像が紙材にプレスされたとき原
透明面の陰面の印刷画像を生成した。

例 XXIII

6.35mmの光感受性熱可塑性エラストマー状の
層が、露光に先立つて両ポリエステルカバーシ
ートが取除かれたことを除いて上記例XXIIの場合と
同様にして調製、露光および製版処理された。光
感受性、自己支持性エラストマー状の層は胴また
はその他のこのような対象物の囲りに伸ばされて
且つ手でとりつけられた。画像的露光および溶媒
洗浄にあたっては、0.61mmの深さのレリーフを
もつ6.35mm厚のエラストマー状の層が得られ、そ
のものは上記例XXIIの場合のように少くとも普通の
ゴム版から生成されるものと比較し得る印刷特性
を生成せしめた。

例 XXIV

ポリアミド被覆されたポリエステルカバーフ
ィルムが、メタノールおよびクロロホルムの1:1
溶媒混合物100ml中アルコール可溶性ポリアミ
ド樹脂5gの溶液を0.05mmの未被覆状態の2軸

32

配向された熱セットされたポリエチレンテレフタ
レートフィルムに0.15mmのドクターナイフを用
いて被覆することにより調製された(ポリアミド
樹脂はエルバミド®8061でデュポン社製のも
ので無色透明状にして融点149~160℃、比
重23℃において1.08、および25℃における
10%メタノール溶液でのブルックフィールド粘
度は30cpである)。被覆物は乾燥して0.004
mm厚の平滑な硬い可撓性フィルムになった。

10 ポリエステルカバーシート間における2.79mm
厚の光感受性熱可塑性エラストマー状シートが、
ポリエステルカバーシートの1つが光感受性表面
に積層されている上記のポリアミドフィルムで被
覆されたことを除いて上記例XVのように調製さ
れた。得られた試料は光感受性層への有害な影響
なく手操作にゆだねることができた。ポリエステ
ルカバーシートが光感受性層と接着しているポリ
アミド表面から剝離された。硬く可撓性の平滑な
ポリアミド表面が画像を有する透明面で覆われた。
20 ポリアミド表面と密に接触状態にある透明面の位
置は容易に調製できた。光感受性層はポリアミド
フィルムおよび透明面を通して5分間上記例Vの
ように画像的に露光された。版は3分間トリクロ
ロエチレンおよびメタノールの3:1の溶媒混合
物によりブラシ処理されてレリーフ画像を生成さ
せ且つポリアミドフィルムを取除いた。乾燥時、
レリーフ画像は上記例Vのように二次露光され且
つ印刷用レリーフとして用いられたときには画像
透明面の陰面を忠実に複製した印刷画像をもたら
した。

例 XXV

ポリスチレン-ポリイソブレン-ポリスチレン
ブロック共重合体7.025重量部、ヘキサメチレ
ングリコールジアクリレート5.0部、ベンゾイン
メチルエーテル0.75部、 α -メチルスチレン-
ビニルトルエン樹脂15.0部、ナフテン性鉱油
8.0部、合成セレンシロウ1.0部、および2.6
-ジ-第3ブチル-4-メチルフェノール約
0.12部を含有し且つポリエステルシートの両面
40 に積層された光感受性熱可塑性エラストマー状の
層が、0.05mmの熱セットされたポリエチレンテ
レフタレートカバーシートが最初に溶媒可溶性の
硬い可撓性フィルムで被覆されたことを除いて上
記例XIIIのように調製された。カバーシートの被

(17)

特公 昭51-43374

33

覆された表面は次に上記例XIIIのようにしてカレンダー処理工程中に光感受性層に積層された。

被覆されたカバーシートは、ポリエチレンーポリビニルアセテート共重合体（デュボン社製エルバックス[®]420、ビニルアセテート18%、ASTMD-1238の方法による融解指数125~175^g/10分）300^g、ステアリン酸27^gのトリクロルエチレン2^l溶液を0.05mmの未被覆の2軸配向された熱セットされたポリエチレンテレフタレートフィルムの上に0.15mmのドクターナイフを用いて被覆せしめ且つ次に82℃において乾燥することにより調製された。

この光感受性試料は手操作が可能で且つ感受性における有意の変化を伴うことなく数ヶ月間の貯蔵が可能であつた。0.05mmのポリエステルカバーシートは光感受性層の表面と接着しているポリエチレンーポリビニルアセテート共重合体被覆物から剝離された。光感受性層は次いで5分間活性線照射に共重合体被覆された表面上に画像有する透明画を通して、デュボン社製ダイクリル[®]光重合体印刷版回転式露光装置3832RCL型を用いて露出された。硬い可撓性の共重合体被覆された表面はシートが曲げられ且つ手操作されたときにも光感受性層から分離することなく且つ活性線照射に対する露光中シートへの透明画の均一な緊密接触状態を確実ならしめた。

露光された試料は5分間トリクロルエチレンおよびエタノールの3:1の溶媒混合物によりブラシ処理されて共重合体被覆物および光感受性エラストマー状の層の未露光領域を除去した。得られる支持状態のレリーフ版は乾燥されて上記例Vのように二次露光され且つアニリン印刷版として用いたとき普通につくられたゴム版からのそれと少くとも同等の印刷特性を与えた。

例 XXVI

光感受性要素が上記例XXVのように調製され、次に0.10mmの熱弛緩されたポリエチレンテレフタレート支持体シートを通して3個のウエスタングハウスF20ケイ光太陽灯の平行列からの活性線照射に3.81cmの距離において10分間露光された。次に、上記例XXVのようにして、0.05mmの熱セットされたポリエチレンテレフタレートカバーシートが、4分間画像的に露光された要素

34

から剝離され且つ現像されてアニリン印刷に適当なレリーフ画像を生成せしめた。

予備露光された要素から生成されたレリーフは上記例XXVで生成された同様のレリーフと比較して、現像されたレリーフの深さが0.89mmに限定されたこと、素地領域はブラシ跡を示さなかつたことおよび製版中の溶媒膨潤が低減して乾燥時間短縮をもたらしたことの諸点で改良された。さらなる利点は画像の露光に先立つ光感受性要素の寸法安定性が改良せられ、かくして貯蔵および取扱いを単純ならしめたことであつた。また同様の理由で画像の露光後の二次露光に対する必要性も取り除かれる。

以下に本発明の要旨ならびに実施の態様の代表例を列記するが、これらの態様例はいずれも特許法第65条の3にいう発明の実施に包含されるものである。

- (1)少くとも1種の結合剤の少くとも30重量%、(2)少くとも1個の末端エチレン性基を含有する付加重合しうるエチレン性不飽和化合物の少くとも1重量%、および(3)活性線照射により活性化しうる重合開始剤の重合有効量からなり、前記結合剤が25℃以上のガラス転移温度を有する少くとも2個の熱可塑性非エラストマー状重合体ブロックおよび前記非エラストマー状重合体ブロック間において10℃以下のガラス転移温度を有するエラストマー状ブロックを含有する溶媒可溶性熱可塑性エラストマー状ブロック共重合体であることを特徴とする光感受性エラストマー状組成物。
- 前記熱可塑性非エラストマー状重合体ブロックが2000~100000の平均分子量を有し且つ前記エラストマー状重合体ブロックが約25000ないし1000000の平均分子量を有する上記1の組成物。
- 前記熱可塑性非エラストマー状重合体ブロックが共重合体の末端重合体ブロックであり且つ前記エラストマー状重合体ブロックにより連接されていることを特徴とする上記1または2の組成物。
- 前記共重合体がポリスチレンーポリイソブレンーポリスチレンであることを特徴とする上記1ないし3のいずれかによる組成物。
- 前記共重合体がポリスチレンーポリブタジエ

(18)

特公 昭51-43374

35

- ンーポリスチレンであることを特徴とする上記
1ないし3のいずれかによる組成物。
6. 上記1ないし5のいずれかによる光感受性組成物の層を担持する支持体からなる光感受性要素。
7. 前記層が約0.013ないし6.35mmの厚さを有することを特徴とする上記6の光感受性要素。

36

8. 可撓性カバーシートが支持体と隣接している層と反対側の光感受性層の側に存在することを特徴とする上記6または7の光感受性要素。
9. 可撓性重合体状フィルムがカバーシートおよび層の表面間に介在されていることを特徴とする上記8の光感受性要素。